

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-180740

(43) 公開日 平成9年(1997)7月11日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	8/02		H 0 1 M	8/02
	4/86			4/86
	8/10			8/10

審査請求 未請求 請求項の数9 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平7-353457

(22) 出願日 平成7年(1995)12月27日

(71) 出願人 000220262

東京瓦斯株式会社

東京都港区海岸1丁目5番20号

(72) 発明者 関 務

神奈川県横浜市磯子区汐見台3-3-3303  
-325

(74) 代理人 弁理士 加茂 裕邦

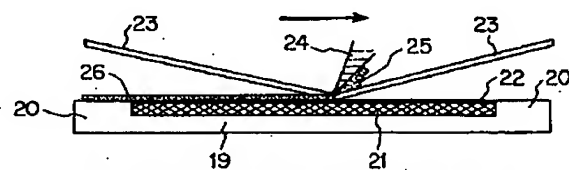
(54) 【発明の名称】 固体高分子型燃料電池、その製造方法及び装置

(57) 【要約】

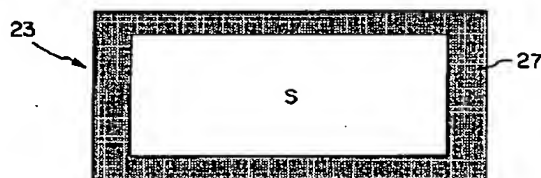
【課題】電解質膜を薄く形成することができ、また電極面に対する高分子電解質膜の密着性がよく、さらに最適な厚みを自由に決定できるなどの優れた利点を有し、しかも高い性能を有する燃料電池を得る。

【解決手段】正負両電極間に高分子電解質膜を配置した形式の固体高分子型燃料電池において、該高分子電解質膜が電極の一面に対して高分子電解質の溶液をスクリーン印刷により製膜されてなることを特徴とする固体高分子型燃料電池、その製造方法及び装置。

(a)



(b)



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】正負両電極間に高分子電解質膜を配置した形式の固体高分子型燃料電池において、該高分子電解質膜が電極の一面に対して高分子電解質の溶液をスクリーン印刷により製膜されてなることを特徴とする固体高分子型燃料電池。

【請求項2】上記高分子電解質がパーフルオロカーボンスルホン酸系の樹脂である請求項1記載の固体高分子型燃料電池。

【請求項3】上記電極がガス拡散層上に、(A)触媒粉末及び電解質を含む触媒層、または(B)触媒粉末、電解質及び撥水化剤を含む触媒層を形成してなる電極である請求項1又は2記載の固体高分子型燃料電池。

【請求項4】上記ガス拡散層がカーボンペーパー又は撥水化カーボンペーパーからなるガス拡散層である請求項3記載の固体高分子型燃料電池。

【請求項5】上記触媒粉末が白金を担持したカーボン粉末である請求項3又は4記載の固体高分子型燃料電池。

【請求項6】正負両電極間に高分子電解質膜を配置した形式の固体高分子型燃料電池の製造方法において、該高分子電解質膜を電極面に対して高分子電解質の溶液をスクリーン印刷により塗布して製膜することを特徴とする固体高分子型燃料電池の製造方法。

【請求項7】上記高分子電解質がパーフルオロカーボンスルホン酸系の樹脂である請求項6記載の固体高分子型燃料電池の製造方法。

【請求項8】正負両電極間に高分子電解質膜を配置した形式の固体高分子型燃料電池の製造装置であって、該高分子電解質膜を電極面に対して高分子電解質の溶液をスクリーン及びスキージを用いたスクリーン印刷により塗布して製膜するようにしてなることを特徴とする固体高分子型燃料電池の製造装置。

【請求項9】上記高分子電解質がパーフルオロカーボンスルホン酸系の樹脂である請求項8記載の固体高分子型燃料電池の製造装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、固体高分子型燃料電池、その製造方法及び装置に関し、より詳しくは固体高分子電解質膜の膜厚を薄くでき、しかも高い電池性能を有する固体高分子型燃料電池、その製造方法及び装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】固体高分子型燃料電池はイオン伝導体すなわち電解質が固体で且つ高分子である点に特徴を有するものであるが、その固体高分子電解質としては具体的にはイオン交換樹脂等の膜が使用され、この高分子電解質膜を挟んで負極（アノード＝燃料極）及び正極（カソード＝酸素極又は空気極）の両電極を配置し、例えば負極側に燃料としての水素ガスを、また正極側には酸素又

は空気を供給して電気化学反応を起こさせることにより電気を発生させるものである。

【0003】この装置にはこれまで各種態様のものがあるが、図1は、この固体高分子型燃料電池の一態様を説明するための概略図である。図1中、1は高分子電解質膜、2はカソード電極（正極＝酸素極又は空気極）、3はアノード電極（負極＝燃料極）であり、高分子電解質膜1は相対するこの正負両電極2、3間に当接して配置されている。また4はカソード電極側集電体、5はアノード電極側集電体であり、それぞれ正負の電極2及び3に当接されている。

【0004】このうちカソード電極側集電体4の電極2側には酸素又は空気供給用の溝が設けられ、同じくアノード電極側集電体5の電極3側には燃料（水素等）供給用の溝が設けられ、正極側集電体4の溝は酸素又は空気供給管6に、負極側集電体5の溝は燃料（水素等）供給管7に連通している。また、8は正極側集電体4に当接して設けられたカソード端子板、9は負極側集電体5に当接して設けられたアノード端子板であり、電池の作動中にこれらを通して電力が取り出される。

【0005】10は上部枠体（上部フレーム）、11は下部枠体（下部フレーム）であり、これら上下両枠体10、11により高分子電解質膜1からカソード端子板8及びアノード端子板9までの電池本体を被って固定されている。これら上下両枠体10、11間には、高分子電解質膜1からカソード端子板8及びアノード端子板9までの電池本体の周縁部を囲ってパッキン（ガスケット）12が設けられ、これによってその電池本体の周縁部を密に固定してシールし、特に高分子電解質膜1及び正負両電極2、3に対してガスシールされている。なお図1中、13及び14は冷却水供給管であり、これらはそれぞれ上部枠体10及び下部枠体11の内面に設けられた溝（閉じた通路）に連通し、その冷却水によりカソード端子板8の背面及びアノード端子板9の背面から間接的に冷却するようになっている。

【0006】以上は、電池本体が単一の場合であるが、この電池本体を二つ以上積み重ねて構成することも行われる。この場合には、二つ以上の各電池本体間にセパレータを介在させ、これにも適宜冷却水用の溝等を設ける必要はあるが、電池本体の周縁部を囲ってパッキンを設け、その電池本体の周縁部を密に固定してシールし、高分子電解質膜1及び正負両電極2、3に対してガスシールすること等を含めて、基本的には上述単一の電池本体の場合と同じである。この場合にはパッキン12等の締め付けはセパレータをも介して行われる。

【0007】ところで、このような固体高分子型燃料電池における電池本体は上記のとおり高分子電解質膜とこれを両側から挟んで当接、固定された負極（アノード＝燃料極）及び正極（カソード＝酸素極又は空気極）とからなるが、図2はこの構成の一例を示す概略図であり、

図2中、符号15、16はそれぞれ正極2（空気極）を構成するガス拡散層及び触媒層、17、18はそれぞれ負極3（燃料極）を構成するガス拡散層及び触媒層である。図示のとおり、高分子電解質膜1を挟んで正極2

（＝酸素極又は空気極）及び負極3（＝燃料極）が固定される。

【0008】この場合、その固定は正負両極はその触媒層側（16及び18）が高分子電解質膜面に当接するように配置され、その固定は通常ホットプレスすることにより行われる。しかしこのような電池本体を構成するに際して、予め製膜された高分子電解質膜を使用する場合、その膜厚はそれ自体の取り扱い上の問題や電極の当接、固定に際してのホットプレスによる熱の影響があること等のため、あまり薄くできない。またこのような手法では電極と電解質膜の接触面も二次元的になり高い電池性能が得られなかった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明では、上記のように電極とは別個に高分子電解質膜を予め製膜しておくのではなく、高分子電解質膜を電極面に対して製膜することにより、上記問題点ないしは欠点を改善、改良し、高分子電解質膜を薄く形成することができ、高い電池性能を有する固体高分子電解質型燃料電池、その製造方法及び装置を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、正負両電極間に高分子電解質膜を配置した形式の固体高分子型燃料電池において、該高分子電解質膜が電極の一面に対して高分子電解質の溶液をスクリーン印刷により製膜されてなることを特徴とする固体高分子型燃料電池を提供するものである。

【0011】また本発明は、正負両電極間に高分子電解質膜を配置した形式の固体高分子型燃料電池の製造方法において、該高分子電解質膜を電極面に対して高分子電解質の溶液をスクリーン印刷により塗布して製膜することを特徴とする固体高分子型燃料電池の製造方法を提供し、さらに本発明は、正負両電極間に高分子電解質膜を配置した形式の固体高分子型燃料電池の製造装置であって、該高分子電解質膜を電極面に対して高分子電解質の溶液をスクリーン及びスキージを用いたスクリーン印刷により塗布して製膜するようにしてなることを特徴とする固体高分子型燃料電池の製造装置を提供するものである。

【0012】

【発明の実施の形態】固体高分子型燃料電池用の電解質膜としては、当初の①フェノールスルホン酸とホルムアルデヒドとの縮合合成膜から逐次改善、改良され、これまで②部分的にスルホン化したポリスチレン膜、③スチレンービニルベンゼンをフルオロカーボンのマトリックスにクロスリンクさせた後スルホン化した膜、

④、③の膜で $\alpha$ C-H結合を含まない膜、⑤トリフルオロスチレンスルホン酸の重合膜、⑥フルオロカーボンマトリックスにトリフルオロエチレンをグラフト化した膜、⑦パーフルオロカーボンスルホン酸系の樹脂膜等が提案されている。

【0013】本発明においては、これら例示の電解質膜とは限らず、高分子電解質膜の種類如何を問わず適用することができるが、特に⑦パーフルオロカーボンスルホン酸系の樹脂膜について特に有効に適用することができる。このパーフルオロカーボンスルホン酸系の樹脂膜はその優れた電気的特性に加え、化学的にも物理的にもきわめて安定で、機械的にも大きいこと等から、現在主としてこの樹脂膜が使用されている。この膜は予め成膜され、厚さ50～200 $\mu$ m程度の膜として使用され

（厚さ80 $\mu$ m程度を下回ると、強度等上必ずしも十分ではないが）、この膜厚でも単位面積当りの電気抵抗は0.1～0.5 $\Omega$ 程度で電池の内部抵抗の主な原因とはなり得ないほど小さいが、本発明によればその膜厚の下限50 $\mu$ mよりさらに薄く成膜することができ、その膜厚数10 $\mu$ m程度に構成してもホットプレスによる熱の影響も少なくでき、有効な電池特性を得ることができる。

【0014】また、本発明における上記電極としては、固体高分子型燃料電池用の電極として適用しうる電極であれば使用することができる。特に高分子電解質膜用の材質としてパーフルオロカーボンスルホン酸系の樹脂を使用する場合には、好ましくはガス拡散層上に触媒層を形成した電極が使用される。このガス拡散層は電極自体の基材ともなるもので、この材料としては各種材質からなる多孔性のペーパー又はシート（本明細書中、両者を含めて適宜「ペーパー」と指称している）、或いはこれらを適宜撥水化して用いることができるが、好ましくはカーボンペーパーや撥水化カーボンペーパーを使用することができる。このうち撥水化カーボンペーパーは所定の気孔率及び厚さを有するカーボンペーパーに対してポリテトラフルオロエチレン系のディスパーションを含浸させた後、熱処理をして撥水化したものである。ここでポリテトラフルオロエチレン系ポリマーとは、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）のほか、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体その他その誘導体等を含む意味である。

【0015】また、上記触媒層は、触媒粉末及び電解質、或いはこれら両成分に加えて撥水化剤を含むもので、これらの材料によりガス拡散層の面に対して加圧濾過法その他の手法で層状に形成される。その触媒粉末としては白金ブラック粉末、白金合金粉末、白金又はパラジウム担持のカーボンブラック粉末、パラジウムブラック粉末等が使用できる。上記電解質としては、各種イオン交換樹脂等が使用できるが、特にその固体高分子電解質膜としてパーフルオロカーボンスルホン酸系の樹脂膜

を用いる場合には、同系統のパーフルオロカーボンスルホン酸樹脂系のものを用いるのが好ましい。また上記撥水化剤としては特に限定はないが、ポリテトラフルオロエチレン系ポリマーであるのが望ましい。ここでポリテトラフルオロエチレン系ポリマーとは、ポリテトラフルオロエチレンのほか、テトラフルオロエチレンヘキサフルオロプロピレン共重合体その他その誘導体等をも含む意味である。

【0016】本発明においては、例えば上記のような電極の触媒層側の面に対して高分子電解質を含む印刷液をスクリーン印刷により印刷、塗布して製膜する。この印刷液の粘度は、その塗布後流動拡散することなく且つスキージにより膜厚等を制御し得る粘性を備えていれば足り、またその必要があるが、好ましくは1000～10000cp（センチポイズ）程度である。

【0017】図3は、本発明のスクリーン印刷形式の塗布方式による高分子電解質膜の製造態様を説明するための模式図である。図3（a）中、19は電極21を載置する支持台、21は電解質膜が印刷される電極であり、22はその触媒層を示している。電解質膜の面積は通常電極面の面積より広く構成する必要がある、このため支持台19は、電極21を載置する凹部とこの凹部に載置された電極21の触媒層22側上面と同一レベルに構成された周縁部20とを備えている。これにより電解質膜は電極21の触媒層22側の表面及び支持台19の周縁部20の表面上に形成され、そして電極の触媒層側の表面に密接一体に接着される。

【0018】23はスクリーン、24はスキージ、25は電解質膜とする印刷液、26は印刷により形成された電解質膜であり、図3（a）中の矢印（→）はスキージ24の操作による印刷方向を示している。また図3

（b）はスクリーン23の平面図であり、図3（b）中、27は版膜、すなわちマスキングされたスクリーン、Sは露出したスクリーン部分である。露出したスクリーン部分Sは図3（b）では長方形に示しているが、この露出スクリーン部分Sの形状及び大きさ（広さ）は電解質膜の所望形状及び大きさ（広さ）に対応して設定される。印刷液25により印刷された電解質膜26はこの露出空間部分Sに形成される。

【0019】この装置の操作態様としては、図示のとおりスクリーン23とスキージ24との間に印刷液25を供給し、スキージ24を図3（a）中の矢印（→）の方向に移動させる。これによって電極面22上に所定厚の電解質膜26が均一に印刷、形成される。印刷液25は、このようにして電極面22上に印刷され電解質膜26となるが、このため印刷液25は所定粘度である必要があり、この粘度は前述のとおり1000～10000cp（センチポイズ）程度で適用することができる。また本発明によればスクリーン23の厚さを選定することにより10μmから100μmにわたる所望厚さの電解

質膜を自由に形成することができる。

【0020】次に、本発明の具体的手順の一態様について述べると、以下（1）～（5）のとおりである。

（1）電解質の溶液（溶媒＝アルコール等）を温度50℃程度に加熱して溶媒を蒸発させ、粘度が1000cp程度以上になるように調製する。（2）予め作製した電極（空気極）をスクリーン印刷装置に置き、スクリーン23に（1）で得られた電解質溶液を入れる。スキージ24をスクリーン23上に移動させ、電解質溶液を例えば厚さ30～100μm程度となるように印刷塗布する。（3）電解質溶液を印刷した電極を真空乾燥等により処理し、溶媒（アルコール等）を除去する。（4）こうしてその一面に電解質膜を形成し、乾燥した電極の電解質膜側に予め作製しておいた電極（燃料極）を当接させ、プレスして電池とする。

【0021】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明がこの実施例に限定されないことは勿論である。使用装置としては図3に示すような装置を使用した。

【0022】（1）まず、電極としては、表面積100cm<sup>2</sup>（10cm×10cm）、気孔率80%、厚さ0.4mmのカーボンペーパーにネオフロン（テトラフルオロエチレンヘキサフルオロプロピレン共重合体、ダイキン工業社製、商品名）のディスパージョンで撥水化したカーボンペーパー上に、電解質としてNAFION-117（パーフルオロカーボンスルホン酸樹脂、DuPont社製、商品名）のアルコール溶液でコーティングした白金50重量%担持の触媒粒子（担体：カーボンブラック）にポリテトラフルオロエチレンのディスパージョンを加えた懸濁液を堆積させて作製したものを使用した。

【0023】（2）次に高分子電解質として市販のパーフルオロカーボンスルホン酸樹脂のエタノール溶液を温度50℃に加熱して溶媒を蒸発させ、その粘度が2000cp程度になるように調製した。（3）上記（1）の予め作製した電極（空気極）を図3（a）に示すスクリーン印刷装置の支持台19の凹部に置き、スクリーン23に上記（2）で得た電解質溶液を入れた。スクリーン23上をスキージ24を移動させ、電解質溶液を面積144cm<sup>2</sup>（12cm×12cm）、厚さ約50μmとなるように印刷塗布した。

【0024】（4）上記（3）で電解質溶液を印刷した電極を真空乾燥させ、溶媒であるエタノールを蒸発除去した。（5）こうしてその一面に高分子電解質膜を形成し、乾燥した電極の電解質膜側の面に上記（1）のとおり予め作製しておいた電極（燃料極）を当接させ、温度140℃、圧力100kgf/cm<sup>2</sup>の加圧下、60秒間プレスした後、これを図1のように燃料電池用枠内に組み込んでセットし、導線、ガス管等を接続して実施例供試電池とした。

【0025】《比較例》一方、上記(1)のとおり作製した2枚の電極間に固体高分子電解質膜として厚さ80 $\mu\text{m}$ のパーフルオロカーボンスルホン酸樹脂膜を、両電極の触媒層を膜面に当接させて挟み、実施例の場合と同じく温度140℃、圧力100kgf/cm<sup>2</sup>の加圧下、60秒間プレスした後、これを図1のように燃料電池用枠内に組み込んでセットし、導線、ガス管等を接続して比較例供試用電池とした。

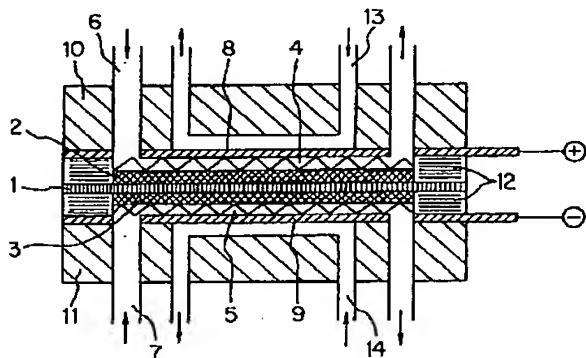
【0026】以上のとおり製作した各種供試用電池を使用し、燃料として水素を使用し、これをアノード側に供給する一方、カソード側には空気を供給した。この両ガスの供給圧力はともに2atmとし、水素は95℃で、空気については80℃で加湿し、また電池の温度を80℃に保って操作して測定した。図4は以上の各供試電池について測定した電流密度とセル電圧との関係を示すものである。

【0027】図4のとおり、比較例供試電池では、電流密度の増加に対してセル電圧は可成りの傾斜で低下しているが、実施例供試電池においては、その低下傾向はきわめて緩慢であり、高い電池性能が得られていることが分かる。本発明によるこの効果は電解質膜が薄く、しかも電極面に対する高分子電解質膜の密着性がよいことに基づくものであり(さらに両者の当接面での三次元化が行われているものと推認される)、このように本発明によれば、電池特性をさらに有効に改善することができる。

【0028】

【発明の効果】以上のとおり、本発明によれば、高分子電解質膜の膜厚を例えば20 $\mu\text{m}$ とか30 $\mu\text{m}$ 程度というように薄く形成することができ、しかも電極面に対する高分子電解質膜の密着性がよいため、さらに高い性能を有する電池を得ることができる。また大面積であってもその膜厚を薄く、しかも均一にすることができるだけでなく、電解質膜の所望最適厚みを自由に決定できる。

【図1】



【図面の簡単な説明】

【図1】固体高分子型燃料電池の一態様を説明するための概略図。

【図2】図1における電池本体を示す図。

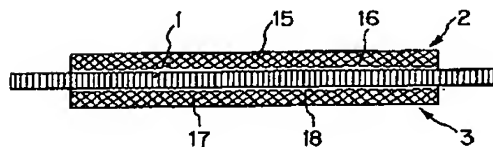
【図3】本発明に係る電池製造方法及び装置の一態様を示す図。

【図4】実施例及び比較例で製造した各供試電池について測定した電流密度とセル電圧との関係を示す図。

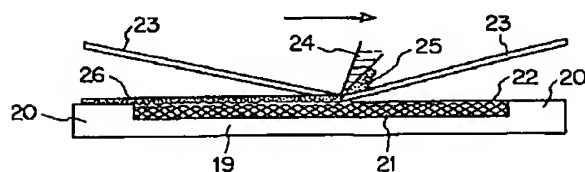
【符号の説明】

- 1 高分子電解質膜
- 2 カソード電極(正極)
- 3 アノード電極(負極)
- 4, 5 集電体
- 6 空気供給管
- 7 水素供給管
- 8, 9 端子板
- 10, 11 枠体(フレーム)
- 12 パッキン
- 13, 14 冷却水供給管
- 15 正極2(空気極)2のガス拡散層
- 16 正極2(空気極)2の触媒層
- 17 負極3(燃料極)のガス拡散層
- 18 負極3(燃料極)の触媒層
- 19 電極21を載置する支持台
- 20 支持台19の周縁部
- 21 電解質膜が印刷される電極
- 22 電極21の触媒層
- 23 スクリーン
- 24 スキージ
- 25 電解質膜とする印刷液
- 26 印刷により形成された電解質膜
- 27 版膜(=マスキングされたスクリーン)
- S 露出したスクリーン部分

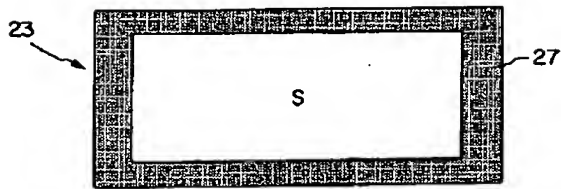
【図2】



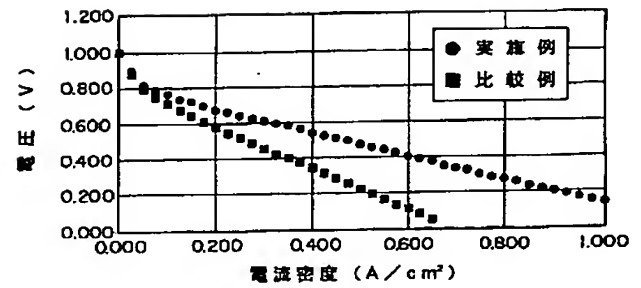
【図3】



【図 4】



【図 5】



【手続補正書】

【提出日】平成8年4月16日

【手続補正1】

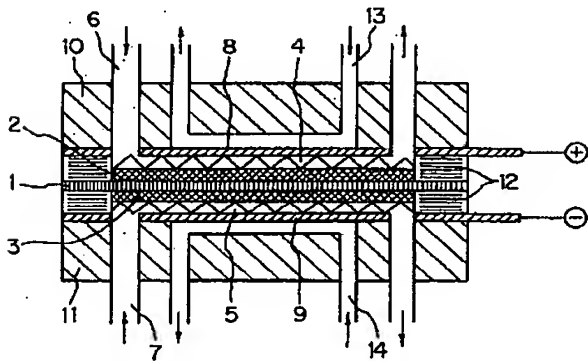
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】全図

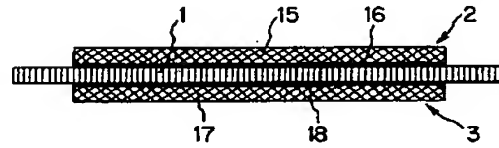
【補正方法】変更

【補正内容】

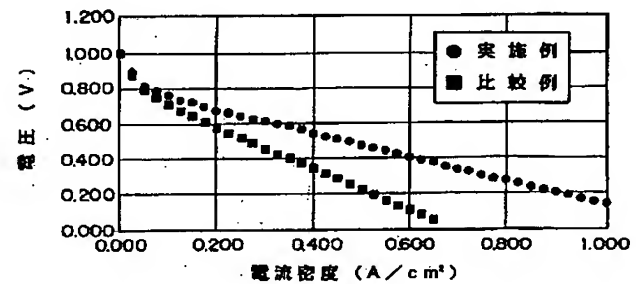
【図 1】



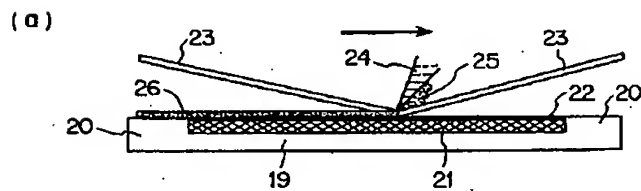
【図 2】



【図 4】



【図 3】



(b)

